



0 282 415
A1

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②② Date de dépôt: 10.03.88

③ Priorité: 13.03.87 FR 8703481

④3 Date de publication de la demande:
14.09.88 Bulletin 88/37

(84) Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE ES GB GR IT LI NL SE

⑦1 Demandeur: Roquette Frères
F-62136 Lestrem (FR)

72 Inventeur: Gosset, Serge
393 Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem (FR)

Lefter, Pierre
76 Bis Route d'Hazebrouck
F-59660 Merville (FR)

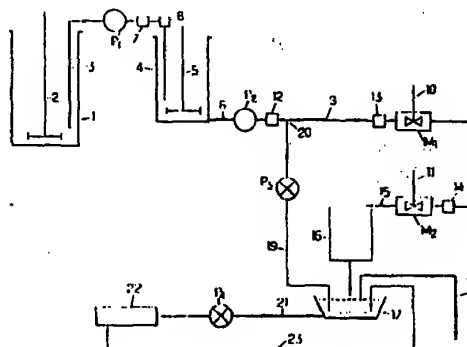
Fleche, Guy
49 Rue Georges Charlet - Le Sart
F-59660 Merville (FR)

Schneider, Jean
124 Rue Jean Mermoz
F-59253 La Gorgue (FR)

74 Mandataire: Koch, Gustave et al
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

(54) Procédé de fabrication du papier.

57 Procédé de fabrication du papier caractérisé par le fait que l'on introduit dans la composition fibreuse constituant la matière première, en deux ou plusieurs points (8, 12, 13, 14), notamment en partie humide, séparément l'un de l'autre, un (ou plusieurs) amidon(s) cationique(s) et un (ou plusieurs) amidon(s) anionique(s) autre qu'un phosphate d'amidon.



EP 0 282 415 A1

Descripti n

Procédé de fabrication du papier

L'invention a pour objet un procédé de fabrication du papier, le terme "papier" désignant dans ce qui suit toute structure plane ou feuille non seulement à base de fibres cellulosiques —matière première la plus fréquemment utilisée dans l'industrie du papier et du carton— mais également à base

- 5 - de fibres synthétiques telles que les fibres de polyamides, de polyesters et de résines polyacrylliques,
 - de fibres minérales telles que les fibres d'amiante, de céramique et de verre,
 - de toutes combinaisons de fibres cellulosiques, synthétiques et minérales.

L'utilisation, bien connue, des amidons cationiques qui sont introduits dans la masse de fibres avant la formation de la feuille, a permis d'augmenter la rétention des fibres et des charges, d'améliorer l'égouttage et d'augmenter les caractéristiques physiques du papier ; en effet, la fixation préférentielle de ces amidons sur les sites réactionnels anioniques des fibres et des charges, rendue possible par leur caractère cationique ou cationicité, permet d'accroître le nombre des liaisons entre fibres ainsi qu'entre fibres et charges, d'où une résistance plus grande du papier : et grâce à cette plus grande résistance du papier, il devenait possible de diminuer la concentration de la masse de fibres ou d'avoir recours à des fibres de qualité inférieure.

15 Il se trouve que les avantages procurés par la mise en oeuvre des amidons cationiques ne permettent pas toujours, depuis quelques années, de compenser les inconvénients croissant créés par la dégradation croissante de la qualité des matières premières.

En effet, pour faire face à des soucis de rentabilité économique de plus en plus stricts, non seulement la pâte mi-chimique traditionnellement utilisée par exemple pour la fabrication de papier pour carton ondulé a vu sa part réduite au profit des pâtes issues de fibres cellulosiques de récupération, communément appelées FCR, mais de plus la qualité même de ces FCR est de plus en plus médiocre en raison du nombre croissant de recyclages des "vieux papiers".

A cela s'ajoute le fait qu'au niveau des machines à papier, la tendance est de plus en plus à la fermeture systématique des circuits, d'où un enrichissement des eaux de fabrication en matières organiques et minérales.

25 Ces facteurs concourent à la diminution de la solidité du papier ; la proportion d'amidons cationiques que l'on peut fixer sur les fibres décroît, d'où une moindre résistance de la feuille.

Diverses solutions ont été proposées pour remédier à ces inconvénients.

30 Ainsi, on a mis au point des amidons caractérisés par une cationicité de plus en plus élevée, mais bien évidemment limitée par la cationicité maximale que permettent d'atteindre les procédés classiques d'obtention d'amidons cationiques. Et, de toute façon, quel que soit le degré de cationicité, la fermeture des circuits et la dégradation de la qualité des fibres se traduisent par une baisse inéluctable de la résistance des papiers.

35 Sachant que l'efficacité d'un amidon cationique est d'autant plus grande que sa probabilité de fixation sur la fibre est importante, on a eu recours (voir le brevet US 4.066.495) pour augmenter cette probabilité de fixation à des associations du type "amidon cationique - polyacrylamide" ou "amidon cationique - sulfate d'alumine ou polychlorure d'aluminium".

Cette utilisation de deux ou plusieurs composés de même ionicité n'a en fait pour seul objectif que d'accroître la rétention des charges et des fibres sans pour autant modifier la composition du papier.

40 Dans le même ordre d'idées, on a fait appel (voir le brevet FR 1.499.781) à des amidons contenant à la fois des groupes cationiques et des groupes phosphates anioniques.

Ces amidons, bien que comportant par conséquent des groupes de ionicité différente, ont malgré tout un caractère essentiellement cationique, impliquant par conséquent leurs propres limites d'utilisation.

45 L'application successive d'un phosphate d'amidon et d'un amidon cationique ne permet que d'améliorer la résistance du papier obtenu et ce dans une proportion insuffisante. De plus, ces amidons phosphatés contribuent à augmenter la charge polluante de par la présence de composés azotés issus de leur procédé de fabrication.

50 Dans les techniques dites "duales", ce n'est pas à des amidons comportant à la fois des groupes cationiques et des groupes phosphates ou à la mise en oeuvre de phosphates d'amidons et d'amidons cationiques qu'on a eu recours, mais à des associations d'amidons cationiques et de composés d'ionicité différente.

55 Ainsi (voir EP 41.056), on a utilisé des amidons cationiques en association avec de l'acide silicique colloïdal ; par ailleurs, le brevet EP 60.291 décrit la préparation d'un gel à base d'amidon cationique et de carboxyméthylcellulose ou d'un polymère d'acide uronique, ce gel étant partiellement déshydraté par l'action d'une solution colloïdale d'acide polysilicique ou d'un composé d'oxypolyaluminium.

60 Les techniques duales conduisent à une amélioration de la rétention, permettant ainsi la fabrication d'un papier à plus forte teneur en charges. Elles permettent une économie substantielle de cellulose, mais ne sont pas applicables dans tous les cas. De plus, la quantité d'amidon fixé à la cellulose au moment de la formation de la feuille restant encore limitée, les caractéristiques physiques du papier ainsi obtenu ne sont pas toujours améliorées de façon suffisante.

Pour obtenir un papier ayant des caractéristiques mécaniques accrues, il est par conséquent nécessaire de faire subir au papier produit selon l'une des techniques précédentes, un traitement de surface réalisé notamment dans une machine du type "size-press" ; un tel traitement permet d'accroître la proportion

d'amidon entrant dans la constitution de ce papier, lui conférant ainsi une meilleure résistance.

Or, une telle solution n'est pas satisfaisante du point de vue économique, toute opération supplémentaire étant coûteuse; le passage en "siz -press" entraîne par ailleurs une diminution importante, de l'ordre de 15 à 20%, de la vitesse des machines et donc de la production de papier.

Il résulte de ce qui précède qu'aucun des procédés existants ne conduit, avec un prix de revient satisfaisant, à l'obtention de papier ayant les caractéristiques souhaitées. 5

L'invention a donc pour but, surtout, de fournir un procédé de fabrication du papier répondant mieux que ceux qui existent déjà aux divers desiderata de la pratique.

Or, la Société Demanderesse a constaté à l'issue de recherches approfondies qu'il devenait possible, notamment dans des conditions réputées difficiles, d'augmenter sensiblement, c'est-à-dire d'au moins 30%, voire de 50% ou même de plus de 100%, le seuil limite de fixation de l'amidon dans la composition fibreuse dès lors que l'on introduit dans la masse de fibres, notamment en partie humide, séparément l'un de l'autre, un amidon cationique et un amidon anionique autre qu'un phosphate d'amidon. 10

On désigne par l'expression "seuil limite de fixation de l'amidon dans la composition fibreuse" la quantité d'amidon fixé par unité de poids de composition fibreuse sèche, cette dernière comprenant l'ensemble des constituants Insolubles servant à la formation de la feuille de papier. 15

Il s'ensuit que le procédé de fabrication du papier conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on introduit dans la composition fibreuse constituant la matière première, en deux ou plusieurs points, notamment en partie humide, séparément l'un de l'autre, un (ou plusieurs) amidon(s) cationique(s) et un (ou plusieurs) amidon(s) anionique(s) autre qu'un phosphate d'amidon. 20

Selon un mode de réalisation avantageux du susdit procédé, l'amidon anionique autre qu'un phosphate d'amidon est choisi dans le groupe comprenant les phosphonates d'amidon, les amidons carboxyalkyles et, de préférence, les sulfates d'amidon, les amidons sulfoalkylés et sulfocarboxyalkyles. Dans ce qui suit, l'expression "amidon anionique" désigne tous produits de ce type à l'exclusion de phosphates d'amidon. 25

Selon un autre mode de réalisation avantageux du susdit procédé, on ajoute à la composition fibreuse constituant la matière première destinée à la fabrication du papier, une quantité de 0,2% à 5% d'amidon cationique et une quantité de 0,2 à 5% d'amidon anionique. 30

De préférence, les quantités d'amidon cationique et anionique sont comprises entre 0,4% et 3%, plus préférentiellement entre 0,7% et 2,5%, les pourcentages étant exprimés en amidon sec par rapport à la composition fibreuse sèche. 35

Les amidons cationiques et anioniques sont avantageusement introduits dans la composition fibreuse sous forme de colle aqueuse diluée de concentration inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et, plus préférentiellement, inférieure à 1%, la limite inférieure étant de 0,01%. 40

La préparation des colles (si l'amidon utilisé n'est pas directement soluble dans l'eau froide, auquel cas une simple dispersion dans l'eau suffit) est réalisée de manière connue en soi, par cuisson discontinue ou continue, par exemple dans un cuiseur continu sous pression propre à assurer les opérations de dosage, de cuisson et de dilution. 45

selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, il peut être proposé dans un souci de simplification du procédé en question d'avoir recours à des amidons anioniques ou cationiques directement solubles dans l'eau froide et de les introduire, sous forme de poudre, directement dans la suspension fibreuse. 50

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, la proportion d'amidon cationique par rapport à l'amidon anionique doit être comprise entre 10/1 et 1/10, de préférence entre 5/1 et 1/3 et, plus préférentiellement encore, entre 3/1 et 1/2, ces rapports étant exprimés en poids sec d'amidon. 55

Le point d'introduction des amidons cationiques et anioniques est défini selon les caractéristiques physico-chimiques du système, ce choix se traduisant par des valeurs différentes du temps de contact avec la composition fibreuse. 60

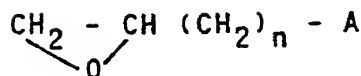
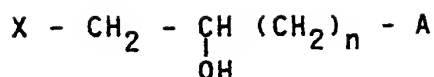
Les concentrations optimales en amidon cationique et en amidon anionique mis en oeuvre conformément à l'invention, c'est-à-dire celles permettant d'obtenir les meilleures performances, sont déterminées à l'intérieur des limites indiquées, en fonction notamment de la masse de fibres utilisée, et du milieu aqueux employé (environnement ionique) ou des caractéristiques propres à chaque machine à papier. 65

A l'intérieur de ces limites, les performances inhérentes à l'invention telles que mesurées par exemple à l'aide du test de rétention de l'amidon, sont supérieures à celles auxquelles on pouvait s'attendre par simple addition des performances individuelles relatives à l'emploi respectivement d'amidon cationique ou d'amidon anionique, traduisant par conséquent un effet de synergie.

Les amidons cationiques mis en oeuvre conformément à l'invention sont sélectionnés parmi ceux présentant un état électronique accepteur, obtenu à l'aide de groupements substituants de nature électropositive, dénommés cationiques. 70

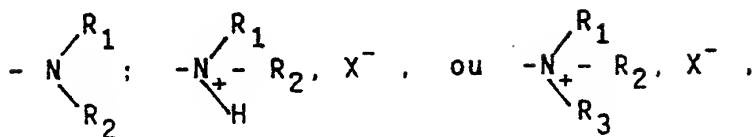
Les substituants les plus couramment utilisés sont ceux renfermant un atome d'azote tertiaire ou quaternaire, bien que les groupes phosphonium et sulfonium puissent également être utilisés.

Comme réactifs de cationisation de l'amidon, on peut utiliser des halohydrines ou des époxydes répondant respectivement aux formules suivantes :



dans lesquelles

- A représente les groupements :



- X représentant dans les susdites formules un atome d'halogène, tel que par exemple le chlore,
- R₁ et R₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₄ ou bien sont réunis en une structure cyclique,
- R₃ représente un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₄ et n représente un nombre entier de 1 à 3.

Les réactifs de catonisation utilisés sont de préférence :

- le diéthylamino chloroéthane,
- le chlorure de triméthylammonium époxypropyle,
- le chlorure de triméthylammonium chloro-1-hydroxy-2-propane.

Le pouvoir électrophile de ces amidons est quantifié par la mesure du degré de substitution (DS), c'est-à-dire du nombre de fonctions hydroxyles qui ont été substituées par motif glucosidique élémentaire. En règle générale, le DS est au plus égal à 0,3; il est de préférence compris entre 0,02 et 0,20 et, plus

Pour la préparation des amidons anioniques mis en oeuvre conformément à l'invention, on utilise des substituants anioniques dans la molécule d'amidon en ayant recours à des réactifs fonctionnels dont de préférence :

- dans le cas des phosphonates d'amidon, l'acide diéthylphosphonique aminochloroéthane.
- dans le cas des sulfates d'amidon, l'acide sulfamique, les sulfamates ou encore les complexes SO₃⁻ donneurs d'électrons tels que le SO₃-TMA (triméthylamine), le SO₃-pyridine,
- dans le cas des sulfoalkyles d'amidon, les 2-chloroéthane-sulfonates et le 3-chloro-2-hydroxypropanesulfonate,
- dans le cas des carboxyalkyles d'amidon, les sels d'acides halo-1-carboxyliques tels que le monochloroacétate de sodium ou le chloropropionate de sodium, les lactones comme la propiono- ou butyrolactone, l'acrylonitrile (réaction suivie d'une saponification), les anhydrides d'acides tels que les anhydrides maléique, succinique, phthalique et autres,
- dans le cas des sulfocarboxyles d'amidon, l'acide chloro-3-sulfo-2-propionique.

Bien que la force du pouvoir nucléophile des amidons renferment des groupements anioniques devrait, en théorie, être précisée par la valeur du pK_a, on mesure en pratique le DS.

La valeur maximale que peut atteindre le DS est égale à 3. Cependant, en règle générale, on retiendra, pour les produits anioniques visés par l'invention, un DS au plus égal à 1,5 et, de préférence, au plus égal à 0,5.

La fixation sur l'amidon d'un réactif portant un groupement cationique ou anionique est bien connue [voir : "Starch: Chemistry and Technology", édité par Whistler et al, vol. II (Industrial aspects), 1967, Academic Press ;

- "Starch Production Technology", édité par J.A. Radley, 1976, Applied Science Publishers Ltd. London ;
- "Starch: Chemistry and Technology", édité par Whistler et al, 2ème édition (1984), Academic Press, Inc., pages 354-385].

Dans l'état actuel de la technique, la réaction peut se dérouler en phase humide, c'est-à-dire sur une suspension d'amidon, en milieu aqueux ou en milieu solvant, mais également en phase sèche, en présence d'un catalyseur de nature alcaline. On choisira de préférence la phase solvant ou la phase sèche dans le cas où la solubilité dans l'eau devient importante quand le DS croît. La fixation peut également être effectuée lors de la solubilisation de l'amidon dans les conditions susdécrites.

Les réactions de fixation sur l'amidon de ces groupements cationiques ou anioniques ont été effectuées et décrites avec des amidons de toutes provenances tels que ceux de maïs, riz, blé, pomme de terre, manioc et

autres. Elles peuvent, selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, être effectuées sur des amidons ayant préalablement subi un traitement plus ou moins poussé de réticulation. Ce traitement confère aux amidons anioniques ou cationiques ainsi obtenus des propriétés particulières se traduisant par une plus grande liberté quant au choix de leur point d'introduction lors de leur mise en œuvre dans le cadre de l'invention.

Dans un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la Société Demanderesse a pu observer, au niveau des amidons anioniques et des amidons cationiques mis en œuvre, des différences de comportement plus ou moins visibles, en fonction notamment des pâtes celluloseuses et des milieux aqueux utilisés.

C'est généralement la fécule de pomme de terre cationique qui est reconnue comme apportant les meilleures performances. Une préférence toute particulière est accordée aux amidons anioniques appartenant au groupe des dérivés sulfocarboxyalkyles.

Les remarquables propriétés colloïdales des amidons employés conformément à l'invention ont d'importantes répercussions sur la fabrication du papier, permettant par exemple d'améliorer la rétention des fines de cellulose et des charges lors de la confection de la feuille et la vitesse d'égouttage de l'eau à travers la feuille.

Dans le cadre du procédé conforme à l'invention, il pourra encore être fait appel à d'autres additifs comme par exemple à des agents floculants traditionnellement utilisés en papeterie tels que, par exemple, le sulfate d'alumine, le polychorure d'Al, la polyéthylène-imine, le polyacrylamide et autres.

Enfin, l'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui sont soit comparatifs, soit relatifs à des modes de réalisation avantageux.

Pour évaluer les résultats obtenus par mise en œuvre du procédé conforme à l'invention, on a recours à une installation propre à reproduire au moins certaines étapes de la fabrication du papier à partir de fibres celluloseuses et représentée schématiquement à la figure unique.

L'installation en question comprend un cuvier 1 à l'intérieur duquel est préparée la composition comprenant une masse de fibres qui est mise en suspension et homogénéisée grâce à un agitateur 2. L'agitation est maintenue pendant toute la durée de l'essai de façon à assurer la parfaite régularité d'alimentation du circuit. Elle est pourtant suffisamment faible pour ne pas modifier dans le temps l'état de raffinage de la composition fibreuse étudiée et pour ne pas dégrader les floes.

Une fois préparée, la composition fibreuse est acheminée par une canalisation 3 équipée d'une pompe P₁ dans un cuvier de transit 4 muni d'un agitateur 5 et dans lequel elle peut être maintenue pendant un temps prédéterminé pour permettre le contact avec un ou plusieurs des adjuvants mis en œuvre à ce stade; il est également possible de ne prévoir aucun séjour dans le cuvier 4; dans ce cas, la composition fibreuse traverse simplement le cuvier et est amenée par une canalisation 6 directement à une pompe P₂ située à la sortie du cuvier 4.

Dans tous les cas, la composition fibreuse sera soutirée du cuvier 1 avec un débit rigoureusement constant.

En aval de la pompe P₁, la canalisation 3 est équipée d'une enceinte 7 à l'intérieur de laquelle il est possible de régler le pH de la suspension de fibres par apport d'alcali ou d'acide; et en aval de l'enceinte 7, la canalisation 3 comporte un élément schématiquement montré en 8 et propre à permettre l'introduction d'un ou de plusieurs adjuvants dans la composition fibreuse.

La pompe P₂ achemine la suspension de fibres par une canalisation 9 à deux mélangeurs en série respectivement M₁ et M₂ équipés d'agitateurs respectivement 10 et 11; le réglage des vitesses de rotation et la forme des pales des agitateurs 10 et 11 sont choisis de façon telle que les conditions régnant à l'intérieur des mélangeurs soient les plus proches possible des conditions de cisaillement existant dans la partie humide d'un circuit industriel de fabrication de papier.

Trois éléments schématiquement montrés en 12, 13 et 14 et propres à permettre l'introduction d'adjuvants dans la composition fibreuse sont disposés sur la canalisation 9 à la sortie de la pompe P₂ pour le premier et respectivement avant l'entrée des mélangeurs M₁ et M₂ pour les deux autres; ces éléments permettent de choisir l'ordre d'introduction, les conditions de cisaillement avant ou après ajout et les temps de contact entre les adjuvants et la composition fibreuse.

Le deuxième mélangeur M₂ est relié par une canalisation 15 à un appareil de mesure 16 dénommé "Britt-Jar" dans la technique, décrit dans les publications suivantes:

TAPPI, Octobre 1973, Volume 56, n° 10, p. 46 - 50

TAPPI, Février 1976, Volume 59, n° 02, p. 67 - 70

TAPPI, Juillet 1977, Volume 60, n° 07, p. 110 - 112

TAPPI, Novembre 1978, Volume 61, n° 11, p. 108 - 110

(TAPPI = Technical Association of the Pulp and Paper Industry) et propre à simuler l'égouttage de la pâte à papier sur la toile d'une machine à papier.

À la sortie de la "Britt-Jar", on récupère dans une enceinte 17 des eaux d'égouttage qui peuvent être assimilées à ce qu'on appelle "eaux sous toile" dans la technique de la fabrication du papier, expression retenue dans ce qui suit.

Les eaux sous toile récupérées dans l'enceinte 17 sont

- pour une partie, rejetées à l'égout par une canalisation 18,
- pour une autre partie, recyclées par une canalisation 19 équipée d'une pompe P₃ vers la canalisation 9 en un point 20 situé entre les éléments 12 et 13.

L'enceinte 17 est reliée, de plus, à un circuit secondaire permettant d'amener par une canalisation 21

équipée d'une pompe P₄ une troisième partie des eaux sous toile contenues dans ladite enceinte vers un turbidimètre 22 à la sortie duquel les eaux sous toile qui l'ont traversé sont ramenées à l'enceinte 17 par une canalisation 23.

Une homogénéisation parfaite des eaux sous toile est assurée dans ce circuit secondaire.

Le turbidimètre 22 permet d'apprécier la teneur des eaux sous toile en matières minérales et organiques (fibres, charges et autres); Il se trouve en effet que les mesures réalisées en continu à l'aide de cet appareil sont en relation directe avec la rétention et plus ou moins proportionnelles à la quantité de matières solubles et insolubles présentes dans les eaux sous toile.

On a également recours à un photomètre qui peut être celui connu sous la marque NANOCOLOR 50D (fabriqué par la Société Macherey-Nagel, 5160-Duren, R.F.A., et commercialisé par la Société Techmaton, 20 Quai de la Marne, 75019 Paris), et qui permet d'effectuer des mesures traduisant le niveau de fixation global des amidons; le principe de ces mesures est basé sur l'expression de la différence entre la mesure effectuée sur un surnageant débarrassé par quelques minutes de repos des fibres cellulosiques et des charges, et coloré à l'iode, et celle réalisée sur le même surnageant non coloré.

EXEMPLE 1

Pour une première série d'essais, on a préparé à partir de fibres cellulosiques une pâte à papier de type dit "milieu acide" à l'aide des constituants principaux suivants :

- 35% de pâte à la soude - fibres longues,
- 35% de pâte à la soude - fibres courtes,
- 15% de "cassés couchés" (c'est-à-dire de pâtes recyclées) chargés au carbonate de calcium,
- 15% de "cassés couchés" chargés au kaolin.

Après raffinage en eau potable du mélange ainsi obtenu à 48° SR (degré Schopper-Riegler, norme AFNOR NF Q 50-003), on y a introduit :

- 35% de kaolin (grade G),
- 4% de sulfate d'alumine.

La composition fibreuse ou pâte ainsi préparée avait les caractéristiques suivantes :

- concentration de la pâte avant introduction des charges (kaolin et sulfate d'alumine) : 8 g/kg,
- concentration de la pâte chargée : 10,6 g/kg
- pH 4,7 (en cuvier)
- résistivité : 623 Ω -cm
- acidité : 140 mg/l (compté en acide sulfurique).

L'acidité a été mesurée par dosage simple à partir d'une solution sodique N/10 avec, pour indicateur coloré, la phénolphthaléine.

amidon anionique.

A titre d'amidon cationique, on a utilisé une fécule de pomme de terre cationique présentant un taux d'azote fixé sur sec compris entre 0,55 et 0,60% (ce qui correspond à un DS compris entre 0,063 et 0,069); il s'agit en l'occurrence de celle commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque HI-CAT® 180.

Pour sa mise en oeuvre, cette fécule cationique a été solubilisée sur un appareil de cuisson en continu, dans les conditions suivantes :

- lait à 10% de matière commerciale
- température : 120°C, sous une pression suffisante pour que la cuisson ait lieu en phase liquide,
- temps de maintien : 30 secondes,
- dilution en ligne par l'eau froide pour amener la lecture réfractométrique à moins de 0,5%.

A titre d'amidons anioniques, on a utilisé ceux identifiés ci-après :

- un sulfosuccinate de fécule présentant un DS de 0,05 (en l'occurrence celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque VECTOR® A 180),
- une fécule sulfatée présentant un DS de 0,087, référencée AS,
- une fécule phosphatée d'un DS d'environ 0,04 (en l'occurrence celle commercialisée par la Société AVEBE sous la marque RETABOND AP).

Les amidons anioniques étudiés ont été préparés par cuisson à la vapeur en cuve ouverte dans les conditions suivantes :

- lait à 4% de matière commerciale
- maintien pendant 5 minutes à 95-98°C
- dilution en ligne par de l'eau froide pour amener la lecture réfractométrique à 2%.

On a utilisé l'installation décrite ci-dessus en rapport avec la figure unique.

Les paramètres de fonctionnement de l'installation ont été définis comme suit :

- les vitesses de rotation des mélangeurs M₁ et M₂ étaient respectivement de 1000 et 2000 tours par minute,
- les débits des pompes P₁, P₂ et P₃ (retour des eaux sous toile) étaient de 400 millilitres par minute),
- réglage du turbidimètre : amplificateur variable $\times 5$.

Les points d'introduction respectifs de l'amidon cationique et des amidons anioniques étudiés ont été arbitrairement choisis.

L'amidon cationique HI-CAT® 180 est introduit par l'élément 8, d'où un temps de contact de 5 minutes avant le passage sur "Britt-Jar".

Les amidons anioniques sont introduits par l'élément 12, d'où un temps de contact de 30 secondes avant le passage sur "Britt-Jar".

La quantité d'amidon cationique utilisée est de 1% en sec par rapport à la composition fibreuse sèche. Pour les dérivés anioniques, la quantité fixée est celle permettant la lecture turbidimétrique la plus basse. Le nombre d'expériences réalisées est de cinq, à savoir :

ESSAI 1 : Témoin (sans amidon)

ESSAI 2 : HI-CAT® 180 seul (1%)

ESSAI 3 : HI-CAT® 180 (1%) ; VECTOR® A 180 (1,5%)

ESSAI 4 : HI-CAT® 180 (1%) ; AS (1,6%)

ESSAI 5 : HI-CAT® 180 (1%) ; RETABOND AP (0,65%).

Les mesures effectuées sont les suivantes :

- mesure de la turbidité des eaux sous toile,
- évaluation de la proportion globale d'amidon fixé à l'aide du photomètre,
- mesure de la quantité de fibres et charges retenues, communément désignée par "rétention toile",
- mesure de la rétention des charges.

On exprime la "rétention toile" par le rapport

$$R_T = \frac{\text{Concentration en fibres et charges de la composition fibreuse} - \text{Concentration en fibres et charges des eaux sous toile}}{\text{Concentration en fibres et charges de la composition fibreuse}} \times 100$$

On exprime la rétention des charges par le rapport

$$R_C = \frac{\text{Concentration en charges de la composition fibreuse} - \text{Concentration en charges des eaux sous toile}}{\text{Concentration en charges de la composition fibreuse}} \times 100$$

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

| Essais | Turbidité (eaux sous toile) | Lecture photomètre (amidon) | Rétention toile % | Rétention charges % |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 66,5 | 0,071 | 80,6 | 68,2 |
| 2 | 70,5 | 0,186 | 79,2 | 66,7 |
| 3 | 23,5 | 0,208 | 94 | 82,7 |
| 4 | 41 | 0,157 | 86,45 | 74,4 |
| 5 | 63,5 | 0,583 | 79,3 | 65,7 |

pH : 4,4 - 4,5 (H₂SO₄)

Les résultats présentés dans le tableau I montrent que l'introduction séquentielle d'amidon anionique du type sulfaté et plus particulièrement du type sulfosuccinate et d'amidon cationique permet d'accroître de manière significative la rétention des fibres et des charges tout en assurant une parfaite fixation des matières amylacées mises en oeuvre.

Cette fixation des amidons est d'autant plus remarquable que la concentration en amylacés employés dans les essais 3 et 4 est au moins le double de celle introduite dans l'essai 2.

On constate par contre que les résultats obtenus en présence de féculles phosphatées sont nettement moins satisfaisants notamment du point de vue de la fixation de l'amidon (cf. lecture photométrique) et de la rétention des charges.

EXEMPLE 2

Pour cette seconde série d'essais, on a prélevé sur une machine Industrielle une pâte épaisse de type dit "milieu acide", à base de vieux papiers, qui, diluée avec les eaux clarifiées provenant de la même usine, a fourni une pâte introduite dans le cuvier et dont les caractéristiques étaient les suivantes :

- concentration totale : 12,25 g/l,
- concentration en matières solubles : 3,7 g/l,
- pH : 6,10,
- résistivité : 438 Ω -cm,
- dureté : 174° TH,
- amidon dans le filtrat : inférieur à 0,1 g/l,
- calcium soluble : 575 mg/l,
- aluminium soluble : 2 mg/l,
- cendres à 900°C : 2,2 mg/l.

Dans cette série d'essais, l'amidon cationique mis en oeuvre est celui de l'exemple 1, préparé dans les mêmes conditions.

L'amidon anionique mis en oeuvre est la fécule sulfatée de l'exemple 1. Elle est préparée par cuisson à la vapeur en cuve ouverte dans les conditions suivantes :

- lait à 5% de matière commerciale,
- maintien pendant 5 minutes à 95-98°C,
- dilution en ligne par de l'eau froide pour amener la lecture réfractométrique à 2%.

L'installation est celle de la figure unique.

Les paramètres de fonctionnement de l'installation ont été définis comme suit :

- mélangeur M₁ : agitation à 1000 tours/minute,
- mélangeur M₂ : agitation à 2000 tours/minute,
- les débits des pompes P₁ et P₂ sont de 500 millilitres par minute,
- le débit de la pompe P₃ est de 400 millilitres par minute, l'excédent étant rejeté par la canalisation 18,
- le pH a été maintenu à 5,7 avec de l'acide sulfurique dilué, introduit dans les eaux sous toile amenées pour la

suit :

- l'amidon cationique a été introduit par l'élément 8 (temps de contact de 10 minutes) et une quantité complémentaire a, dans certains essais, été introduite par l'élément 14,
- l'amidon anionique a été introduit par l'élément 12.

Les quantités d'amidon cationique et d'amidon anionique et le point d'introduction sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

| Essai | Quantité introduite par l'élément 8 | Quantité introduite par l'élément 14 | Quantité introduite par l'élément 12 |
|------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 6 (témoin) | | | |
| 7 | 1 % HI-CAT 180 | 0,5 % HI-CAT 180 | |
| 8 | 1,5 % HI-CAT 180 | 0,5 % HI-CAT 180 | |
| 9 | 2,5 % HI-CAT 180 | 0,5 % HI-CAT 180 | |
| 10 | 2 % HI-CAT 180 | | 1 % AS |
| 11 | 2 % HI-CAT 180 | | 1,5 % AS |

Les quantités d'amidon cationique et anionique sont exprimées en sec par rapport à la composition fibreuse sèche contenue dans le cuvier 1.

Les mesures effectuées sont celles de la turbidité des eaux sous toile, de la rétention toile et de la quantité d'amidon (en mg/l) retrouvée dans les eaux sous toile déterminée par dosage enzymatique.

Les résultats sont réunis dans le tableau III.

TABLEAU III

| Essai | Turbidité (eaux sous toile) | Rétention toile | Amidon (eaux sous toile, en mg/l) |
|------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| 6 (témoin) | 93 | 79,6 | 60,9 |
| 7 | 99 | 79,5 | 73,7 |
| 8 | 110 | 78,6 | 97,8 |
| 9 | 120 | 78,6 | 151,2 |
| 10 | 102 | 80,4 | 85,3 |
| 11 | 106 | 80,7 | 98,1 |

Le pH des eaux sous toile est de 5,7 à 5,8.

A la lumière de ces résultats, on constate que

- la limite de fixation correcte de l'amidon cationique utilisé, introduit en deux points comme précisé plus haut, se situe vers 2% (voirs essai 8),

- quand on utilise successivement des amidons cationique et anionique, on peut atteindre, pour des résultats équivalents, des taux d'amidon de l'ordre de 3,5%; le gain en rétention peut alors être de 3 points, ce qui, dans le système utilisé, est important.

A titre de complément d'expérience, on a prélevé la composition fibreuse après le second mélangeur, au lieu de procéder aux mesures sur "Britt-Jar" et on a préparé des "formettes" (feuilles de papier) d'un grammage d'environ 150 g/m² à l'aide de cette pâte en utilisant le matériel de type RAPID-KOETHEN commercialisé par exemple par la Société Enrico Toniolo SpA (Milan, Italie) et bien connu de l'homme de l'art.

La pâte étudiée étant essentiellement destinée à du papier pour cannelure, on a mesuré le CMT 60, c'est-à-dire l'indice Concora (voir la norme TAPPI T 809 su 66), les résultats étant réunis dans le tableau IV.

TABLEAU IV

| Essai | CMT 60 (Newtons) |
|-------|------------------|
| 6 | 151 |
| 7 | 183 |
| 8 | 196 |
| 9 | 193 |
| 10 | 188 |
| 11 | 222 |

On s'aperçoit, à la lecture de ces résultats, que le gain en CMT est à peu près proportionnel à la quantité d'amidon transformé fixé. L'utilisation de 2% d'amidon cationique permet d'augmenter le CMT de 45 N (essai 8). L'utilisation globale de 3,5% d'amidon transformé (essai 11) permet un gain global de 71 N, ce qui constitue un avantage déterminant du procédé conforme à l'invention.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on fait varier la cationicité de l'amidon.

Une pâte épaisse obtenue à partir de vieux papiers a été prélevée sur une machine Industrielle, puis diluée

avec les eaux sous toile provenant de la même machine pour constituer la composition fibreuse destinée à alimenter l'installation selon la figure unique.

L'analyse de ladite composition conduit aux valeurs suivantes:

- concentration totale : 16,5 g/l
- 5 - concentration en matières solubles : 4,8 g/l
- pH : 5,7
- acidité : 253 mg/l compté n acide sulfurique
- résistivité : 338 Ω -cm
- aluminium soluble : 3 mg/l
- 10 - sodium soluble : 310 mg/l
- calcium soluble : 650 mg/l
- magnésium soluble : 24 mg/l
- amidon : 0,39 g/l
- sucres réducteurs : 0,12 g/l
- 15 - cendres à 900°C : 2,8 g/l.

On a mis en oeuvre un premier amidon cationique, à savoir celui de l'exemple 1, qui a été préparé par cuisson dans un cuiseur continu.

Un deuxième amidon cationique, à savoir une fécule cationique ayant un DS moyen de 0,12 (1% d'azote fixé) référencée AMIDON 608, a également été utilisé.

- 20 L'amidon anionique mis en oeuvre est l'un de ceux utilisés dans l'exemple 1, à savoir le sulfosuccinate de fécule VECTOR® A 180.

L'AMIDON 608 et le VECTOR® A 180 ont été cuits en cuve ouverte à la vapeur vive (5 minutes à 95-98%) à partir d'un lait à 4% de matières sèches commerciales. Les colles ainsi obtenues ont ensuite été diluées à 2% à l'eau froide.

- 25 L'installation utilisée est celle représentée à la figure unique.

Les paramètres de marche de cette installation ont été définis comme suit :

- mélangeur M₁ : agitation de 1000 tours/minute,
- mélangeur M₂ : agitation de 2000 tours/minute,
- les débits des pompes P₁ et P₂ : 500 millilitres par minute ; le débit de la pompe P₃ : 400 millilitres par minute ;
- 30 l'excédent est éliminé.

Les amidons cationiques ont été introduits par l'élément 8, ce qui donne un temps de contact de 5 minutes.

L'amidon anionique a été introduit par l'élément 12, ce qui donne un temps de contact de 30 secondes.

Comme déjà indiqué plus haut, les quantités d'amidon anionique utilisées sont celles pour lesquelles la lecture turbidimétrique est la plus basse.

ESSAI 12 : néant (essai témoin)

ESSAI 13 : 1,5% de AMIDON 608

ESSAI 14 : 1,5% de HI-CAT® 180

ESSAI 15 : 2 % de AMIDON 608

- 40 ESSAI 16 : 2 % de AMIDON 608 + 0,96% de VECTOR® A 180.

On a effectué les mesures de la turbidité et les mesures de la rétention toile et évalué à l'aide du photomètre la proportion globale d'amidon fixé dans les eaux sous toile.

Les résultats sont réunis dans le tableau V.

45

TABLEAU V

| 50 | Essai | Turbidité (eaux sous toile) % | Lecture photomètre (Amidon) | "Rétention toile" |
|----|-------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| | 12 | 42 | 2.215 | 81 |
| 55 | 13 | 37,5 | 1.675 | 84,3 |
| | 14 | 44 | 2.660 | 81,5 |
| | 15 | 36,5 | 2,09 | 84,5 |
| 60 | 16 | 32 | 1.675 | 87,4 |

Le pH des eaux sous toile est de 6,2 à 6,4.

- 65 Les essais 13, 14 et 15 (amidon cationique seul) mettent clairement en évidence que, dans les conditions

retenues pour cet exemple, l'emploi d'un amidon cationique de plus haut DS permet d'augmenter la rétention tout en apportant un éclaircissement des eaux sous toile.

L'essai 16 montre que la mise en oeuvre successive d'un amidon cationique du type AMIDON 608 et d'un amidon anionique conduit à des eaux sous toile très claires malgré des doses élevées d'amylacées (environ 3%) et à d'excellentes rétentions. De plus, la quantité d'amidon fixé est remarquable.

EXEMPLE 4

Dans le cadre de cet exemple, on a utilisé un autre type de composition fibreuse que celles envisagées jusqu'ici; il s'agit d'une pâte dite de "milieu acide" mais chargée, en l'occurrence au kaolin.

La composition a été prélevée sur une machine industrielle, puis diluée avec les eaux sous toile provenant de la même machine.

L'analyse de la préparation ainsi obtenue a donné les éléments suivants :

- concentration totale : 11 g/l
- concentration en matières solubles : 0,86 g/l
- pH : 5,6
- acidité en H₂SO₄ : 20 mg/l
- résistivité : 1917 Ω -cm
- sucres réducteurs : 0 g/l
- amidon soluble : 0,31 g/l
- aluminium soluble : 1 mg/l
- cendres à 900°C : 1,6 g/l.

On a mis en oeuvre, en tant qu'amidon cationique, une fécule cationique présentant un taux d'azote fixé sur sec compris entre 0,35 et 0,40 (soit un DS compris entre 0,04 et 0,046), en l'occurrence celle commercialisée par la Société Demanderesse sous la marque HI-CAT® 142.

Le mode de préparation propre à sa mise en oeuvre est celui décrit pour la fécule cationique HI-CAT® 180.

On a, par ailleurs, mis en oeuvre, en tant qu'amidon anionique, la fécule anionique VECTOR® A 180, déjà décrite à l'exemple 1.

On utilise toujours l'installation montrée à la figure unique.

Les paramètres de fonctionnement de l'installation sont définis comme suit :

- mélangeur M₁ : agitation de 1000 tours/minute,
- mélangeur M₂ : agitation de 2000 tours/minute,
- débits des pompes P₁, P₂ et P₃ : 400 ml/mnute.

L'amidon cationique est introduit par l'élément 8, ce qui donne un temps de contact de 5 minutes.

L'amidon anionique est introduit par l'élément 12, ce qui donne un temps de contact de 30 secondes.

On procède à trois essais (17 à 19), les quantités d'amidon cationique et anionique introduites étant :

ESSAI 17: Témoin (néant)

ESSAI 18: 1,2% de HI-CAT® 142

ESSAI 19: 1,2% de HI-CAT® 142 - 0,66% de VECTOR® A 180.

On a mesuré la turbidité, la rétention toile, la rétention charges et évalué la proportion d'amidon fixé par photométrie.

Les résultats sont réunis dans le tableau VI.

TABLEAU VI

| Essai | Turbidité | "Rétention toile" % | Rétention charges % | Lecture photomètre (amidon) |
|-------|-----------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 17 | 79 | 86,9 | 77,3 | 2,46 |
| 18 | 72 | 88,1 | 78,4 | 2,66 |
| 19 | 35,5 | 94,5 | 90,6 | 2,57 |

Il résulte de ce tableau que la mise en oeuvre séquentielle d'amidon anionique et d'amidon cationique permet, du point de vue de la rétention, d'obtenir des résultats remarquables tout en appauvrissant de façon considérable les eaux sous toile.

La fixation des amidons sur les fibres en est de même améliorée.

EXEMPLE 5

On a procédé à une autre série d'essais en utilisant une pâte à papier non chargée, travaillée en milieu neutre.

La composition de base est ici :

- 40% de Kraft blanchi
- 15% de pâte mécanique blanchie - fibres longues
- 45% de pâte mécanique blanchie - fibres courtes.

En diluant la pâte industrielle épaisse par les eaux sous tolle provenant d'une machine, on obtient la préparation à l'aide de laquelle on alimente l'installation selon la figure unique.

L'analyse de cette préparation donne les valeurs suivantes :

- concentration totale : 12,5 g/l
- concentration en matières solubles : 1 g/l
- pH : 5,8
- acidité en H_2SO_4 : 21 mg/l
- résistivité : 1542 Ω -cm
- sucres réducteurs : 0,17 g/l
- amidon soluble : 0,38 g/l
- aluminium soluble : 0,6 mg/l
- cendres à 900°C : 3,3 g/l.

On a mis en oeuvre, en utilisant l'installation selon la figure unique, à titre d'amidon cationique, celui connu sous la marque HI-CAT® 142 et, à titre d'amidon anionique, celui connu sous la marque VECTOR® A 180.

Les paramètres de marche de l'installation sont les suivants :

- mélangeur M_1 : agitation de 1000 tours/minute,
- mélangeur M_2 : agitation de 2000 tours/minute,
- débits des pompes P_1 , P_2 et P_3 : 400 ml/minute.

On ajuste le pH à une valeur de 7-7,2 par introduction de soude diluée au niveau de la jonction 20 des canalisation 19 et 9.

Par ailleurs, l'amidon cationique est introduit par l'élément 8, ce qui donne un temps de contact de 5 minutes.

L'amidon anionique est introduit par l'élément 12, ce qui donne un temps de contact de 30 secondes.

On a effectué trois essais (20 à 22), la nature et les quantités d'amidon introduites étant :

ESSAI 20: Témoin (néant)

ESSAI 21: 1,2% de HI-CAT® 142 et

ESSAI 22: 1,2% de HI-CAT® 142 et 0,54% de VECTOR® A 180.

basse.

Les tests physiques effectués sur les papiers obtenus à partir des essais 20 à 22, à savoir la détermination :

- du grammage (en g/m^2)
- du Scott-Bond (en Joules/ m^2 , norme TAPPI T 506 su 68)
- des cendres (en %)

ont conduit aux résultats réunis dans le tableau VII.

TABLEAU VII

| Essai | Grammage (en g/m^2) | Scott-Bond ₂ (en Joules/ m^2) | Cendres (en %) |
|-------|---------------------------|------------------------------------------------|-------------------|
| 20 | 105 | 168 | 15,9 |
| 21 | 115 | 239 | 17,8 |
| 22 | 118 | 330 | 19,2 |

Les valeurs réunies dans le tableau VII montrent que les résultats obtenus sont remarquables.

En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un procédé de fabrication du papier dont les caractéristiques résultent de ce qui précède et qui présente l'avantage de conduire à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus par mise en oeuvre des procédés selon l'art antérieur.

R revendications

1. Procédé de fabrication du papier caractérisé par le fait que l'on introduit dans la composition fibreuse constituant la matière première en deux ou plusieurs points, notamment en partie humide, séparément l'un de l'autre, un (ou plusieurs) amidon(s) cationique(s) et un (ou plusieurs) amidon(s) anionique(s) autre qu'un phosphate d'amidon.

2. Procédé de fabrication du papier selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les amidons cationiques sont sélectionnés parmi ceux présentant un état électronique accepteur, obtenu à l'aide de groupements substituants de nature électropositive, les substituants les plus couramment utilisés étant ceux renfermant un atome d'azote tertiaire ou quaternaire, les groupes phosphonium et sulfonium pouvant également être utilisés.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le degré de substitution de l'amidon cationique mis en oeuvre est au plus égal à 0,3, de préférence compris entre 0,02 et 0,20 et, plus préférentiellement, entre 0,04 et 0,15.

4. Procédé de fabrication du papier selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'amidon anionique est choisi dans le groupe comprenant les phosphonates d'amidon, les amidons carboxyalkyles et, de préférence, les sulfates d'amidon, les amidons sulfoalkylés et sulfocarboxyalkylés.

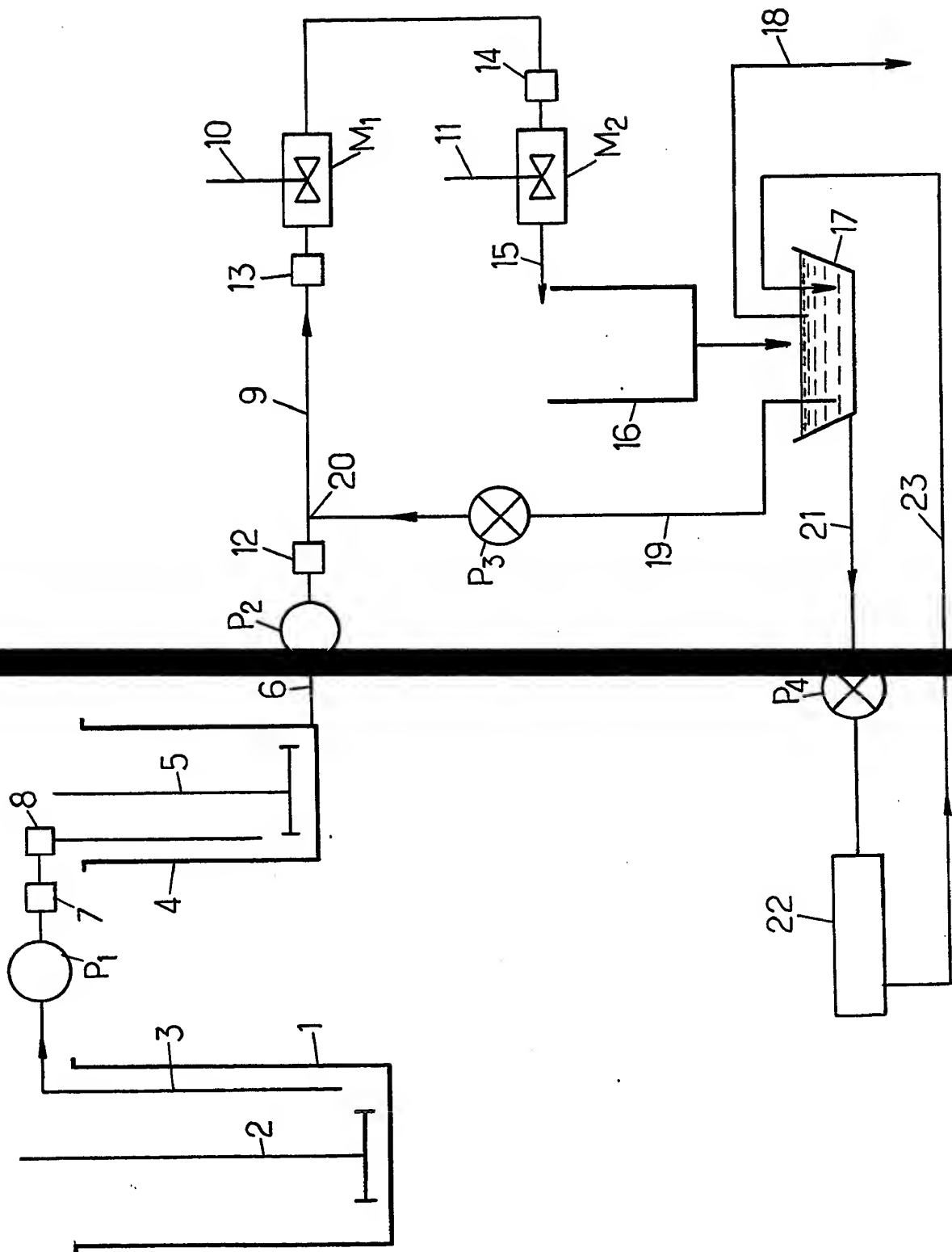
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le degré de substitution de l'amidon anionique mis en oeuvre est au plus égal à 1,5, de préférence au plus égal à 0,5.

6. Procédé de fabrication du papier selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la composition fibreuse constituant la matière première, une quantité de 0,2% à 5% d'amidon cationique et une quantité de 0,2 à 5% d'amidon anionique, les pourcentages étant exprimés en amidon sec par rapport à la composition fibreuse sèche.

7. Procédé de fabrication du papier selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les quantités d'amidon cationique et anionique mises en oeuvre sont comprises entre 0,4% et 3%, plus préférentiellement entre 0,7% et 2,5%, les pourcentages étant exprimés en amidon sec par rapport à la composition fibreuse sèche.

8. Procédé de fabrication du papier selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les amidons cationiques et anioniques sont introduits dans la composition fibreuse sous forme de colle aqueuse diluée de concentration inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et, plus préférentiellement, inférieure à 1%, la limite inférieure étant de 0,01%.

9. Procédé de fabrication du papier selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la proportion d'amidon cationique par rapport à l'amidon anionique est comprise entre 10/1 et 1/10, de préférence entre 5/1 et 1/3 et, plus préférentiellement encore, entre 3/1 et 1/2, ces rapports étant exprimés en poids sec d'amidon.





| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4) |
| A | TAPPI, vol. 56, no. 3, mars 1973, pages 83-86, Atlanta, Georgia, US; K.W. BRITT: "Retention of additives during sheet formation" * Page 85, "The Two-step Method"; tableau III * | 1,2 | D 21 D 3/00 |
| A | FR-A-2 435 554 (PAPETERIES DALLE ET LECOMTE) * Revendications 1,7,9 * | 1 | |
| D,A | US-A-4 066 495 (J.E. VOIGT et al.) | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| | | | D 21 D |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 03-06-1988 | Examinateur NESTBY K. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document Intercalaire | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

